
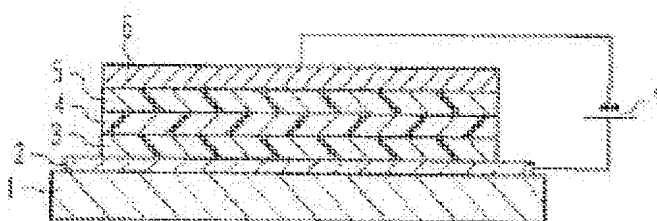


ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT**Publication number:** JP2001118682 (A)**Publication date:** 2001-04-27**Inventor(s):** TOYAMA WATARU; HAYANO TOMOAKI; SATO HIROYUKI;
MATSUURA AZUMA**Applicant(s):** FUJITSU LTD**Classification:****- international:** *C09K11/06; H01L51/50; H05B33/14; H05B33/22; C09K11/06;
H01L51/50; H05B33/14; H05B33/22; (IPC1-7): H05B33/14;
C09K11/06; H05B33/22***- European:****Application number:** JP19990299876 19991021**Priority number(s):** JP19990299876 19991021**Also published as:** JP3905265 (B2)**Abstract of JP 2001118682 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic EL element with a big quantum efficiency of electroluminescence and an ability to luminesce in blue. **SOLUTION:** This organic EL element retains a luminescent layer which includes at least one of the first organic material chosen from 1,3,6,8-tetraphenylpyrene, alkyl derivative of 1,3,6,8-tetraphenylpyrene, cycloalkyl derivative of 1,3,6,8-tetraphenylpyrene, aryl derivative of 1,3,6,8-tetraphenylpyrene, and a pair of electrodes for emission of electron and hole.

有機EL素子



.....
Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-118682
(P2001-118682A)

(43)公開日 平成13年4月27日(2001.4.27)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B 3 K 0 0 7
C 0 9 K 11/06	6 1 0	C 0 9 K 11/06	6 1 0
	6 2 0		6 2 0
	6 4 0		6 4 0
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22	A
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願平11-299876

(22)出願日 平成11年10月21日(1999.10.21)

(71)出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号

(72)発明者 外山 弥

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号 富士通株式会社内

(72)発明者 早野 智明

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号 富士通株式会社内

(74)代理人 100091340

弁理士 高橋 敬四郎

最終頁に続く

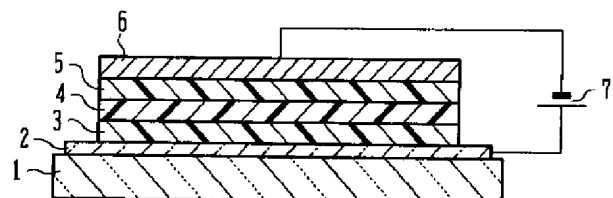
(54)【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57)【要約】

【課題】 蛍光量子効率が大きく、かつ青色発光を行うことが可能な有機EL素子を提供する。

【解決手段】 この有機EL素子は、1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレン、1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレンのアルキル誘導体、1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレンのシクロアルキル誘導体、及び1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレンのアリール誘導体からなる群より選択された少なくともひとつの第1の有機材料を含む発光層と、発光層に電子と正孔を注入するための一対の電極とを有する。

有機EL素子



【特許請求の範囲】

【請求項1】 1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレン、1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレンのアルキル誘導体、1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレンのシクロアルキル誘導体、及び1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレンのアリール誘導体からなる群より選択された少なくともひとつの第1の有機材料を含む発光層と、前記発光層に電子と正孔を注入するための一対の電極とを有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】 前記発光層の主成分が前記第1の有機材料であり、さらに、該発光層に、第一励起一重項状態エネルギーが前記第1の有機材料のそれよりも小さく、かつ蛍光量子収率が前記第1の有機材料のそれよりも大きい第2の有機材料が添加されている請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 前記発光層の主成分が、前記第1の有機材料の第一励起一重項状態エネルギーよりも大きな第一励起一重項状態エネルギーを持つ第3の有機材料であり、該第3の有機材料中に前記第1の有機材料が添加されている請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、発光層に有機材料を用いた有機エレクトロルミネッセンス（有機EL）素子に関する。有機EL素子は、自発光及び高速応答といった特徴を有し、フラットパネルディスプレイへの適用が期待されている。

【0002】

【従来の技術】有機EL素子においては、素子に注入した電流量に対する発光量の割合（発光効率）が大きいことが望まれる。有機EL素子の発光効率は、発光材料の蛍光量子収率に比例する。ここで、蛍光量子収率は、第一励起一重項状態に励起された総分子数を N_0 、励起された分子のうち蛍光を発して基底状態に戻る分子の数を N_1 としたとき、 N_1/N_0 で表される。従来の発光材料は、蛍光量子収率が十分大きくなかったため、有機EL素子の発光効率が低かった。

【0003】有機EL素子を用いてフルカラーディスプレイを作製するためには、青、緑、赤の三原色の発光をする画素をパネル上に配列する必要がある。フルカラー化の方式として、以下の3通りの方式が提案されている。

【0004】第1の方式は、青、緑、赤のそれぞれの光を発する3種類のEL素子を配列する方式である。第2の方式は、白色発光するEL素子から放射された白色光にカラーフィルタを用いて着色する方式である。第3の方式は、青色発光するEL素子からの光を、蛍光発光を利用する色変換層で緑と赤に色変換する方式である。いずれの方式においても、青色の波長域の光を発するEL

素子が必要とされる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、蛍光量子効率が大きく、かつ青色発光を行うことが可能な有機EL素子を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の一観点によると、1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレン、1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレンのアルキル誘導体、1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレンのシクロアルキル誘導体、及び1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレンのアリール誘導体からなる群より選択された少なくともひとつの第1の有機材料を含む発光層と、前記発光層に電子と正孔を注入するための一対の電極とを有する有機エレクトロルミネッセンス素子が提供される。

【0007】1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレン、及び上述の1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレン誘導体においては、分子の励起状態 L_a （基底状態への遷移に対する振動子強度が大きい状態）が第一励起一重項状態を形成する。このため、大きな蛍光量子収率が期待される。発光材料としてこれらの材料を用いることにより、有機EL素子の発光効率を高めることができる。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の実施例による有機EL素子では、発光材料として1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレンが用いられる。図1に、1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレンの分子構造式を示す。ピレンの1, 3, 6, 及び8の位置の水素原子がフェニル基に置換されている。本願発明者らは、1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレンが大きな蛍光量子収率を有することを新たに発見した。以下、1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレンの蛍光量子収率が大きい理由を、ピレンの蛍光量子収率と比較しつつ説明する。

【0009】図2の左側に、分子軌道法を用いた計算により求めたピレン分子のエネルギー状態図を示す。基底状態 S_0 の上に2つの励起状態 L_a と L_b が存在する。励起状態 L_a は、基底状態への遷移に対する振動子強度が大きい状態に相当し、励起状態 L_b は、基底状態への遷移に対する振動子強度が小さい状態に相当する。ピレンの場合には、励起状態 L_b が励起状態 L_a の下に位置する。すなわち、励起状態 L_b が第一励起一重項状態（ S_1 状態）を形成し、励起状態 L_a が第二励起一重項状態（ S_2 状態）を形成する。このため、ピレン分子を励起させると、励起状態 L_b から基底状態 S_0 への遷移が優勢となる。

【0010】図2の右側に、分子軌道法を用いた計算により求めた1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレン分子のエネルギー状態図を示す。ピレン分子の1, 3, 6, 及び8の位置をフェニル基に置換すると、電子状態が変化し、基底状態への遷移に対する振動子強度の大きい励起

状態L aが低下する。置換基の数及び置換基による電子状態への影響が大きいほど、励起状態L aの低下量が大きくなる。これに対し、基底状態への遷移に対する振動子強度の小さい励起状態L bは、置換基の導入に大きく影響されない。1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレン分子の場合には、励起状態L aが励起状態L bの下に位置する。すなわち、励起状態L aが S_1 状態を形成し、励起状態L bが S_2 状態を形成する。このため、1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレン分子を励起させると、励起状態L aから基底状態 S_0 への遷移が優勢となる。

【0011】分子が励起状態L bから基底状態 S_0 へ遷移するときには、蛍光発光が起こりにくい。これに対し、分子が励起状態L aから基底状態 S_0 へ遷移するときには、蛍光発光が起こりやすい。このため、ピレン分子が励起状態から基底状態に戻るときには蛍光発光が起こりにくく、1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレン分子が励起状態から基底状態に戻るときには蛍光発光が起こりやすい。すなわち、1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレン分子の蛍光量子収率は、ピレン分子の蛍光量子収率よりも大きい。このため、発光材料として1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレン分子を用いることにより、発光効率を高めることができると考えられる。

【0012】分子の励起状態L a及びL bのエネルギーは、分子軌道法を用いた計算により予測可能である。本願発明者らは、種々のピレン誘導体について励起状態L aとL bのエネルギーを計算した。1, 3, 6, 8-テトライソプロピルピレン、1, 3, 6, 8-テトラシクロヘキシルピレン、1, 6-ジフェニルピレンでは、励起状態L bが S_1 状態を形成した。

【0013】この計算結果から、ピレン誘導体のうち、特に4個のフェニル基で置換されたものが、大きな蛍光量子収率を示すことがわかる。1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレン分子のフェニル基の水素原子を、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基で置換しても、分子の電子状態への影響は少ないと思われる。従って、発光材料として、これらの1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレン誘導体を用いても大きな蛍光量子効率を得られるであろう。これらの誘導体の分子構造式を図3に示す。図3のR1～R4は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、またはアリール基である。

【0014】次に、1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレンの蛍光量子収率を測定した結果について説明する。蛍光量子収率の測定は、西川泰治、平木敬三著、「蛍光・りん光分析法」（共立出版、1984年）の第76頁から第80頁に記載されている方法で行った。用いた標準物質は、アントラセンのシクロヘキサン溶液（蛍光量子収率0.31）である。

【0015】アントラセン及び1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレンの 3×10^{-7} Mのシクロヘキサン溶液を

作製し、窒素置換した雰囲気中で蛍光量子効率を測定した。1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレンは、例えば、Pfaltz & Bauer社（米国）から入手することができる。1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレンの蛍光量子効率は0.9であった。同様の方法で測定したピレンの蛍光量子効率は0.3であった。このように、発光材料として1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレンを用いることにより、大きな蛍光量子効率を得ることができる。

【0016】次に、図4～図5を参照して、1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレンを用いた積層型有機EL素子について説明する。

【0017】図4は、積層型有機EL素子の断面図を示す。ガラス基板1の表面上にインジウム錫オキシド（ITO）からなる正極層2が形成されている。正極層2の上に、厚さ50 nmの正孔輸送層3、厚さ20 nmの発光層4、厚さ30 nmの電子輸送層5、及び厚さ50 nmの負極層6がこの順番に積層されている。

【0018】正孔輸送層3は、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス（3-メチルフェニル）-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン（TPD）で形成される。図5（A）に、TPDの分子構造式を示す。発光層4は、1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレンで形成される。電子輸送層5は、3-（4-ビフェニル）-4-フェニル-5-（4-tert-ブチルフェニル）-1, 2, 4-トリアゾール（TAZ）で形成される。図5（B）に、TAZの分子構造式を示す。負極層6は、リチウム含有量が0.5重量%のアルミニウム-リチウム合金で形成される。

【0019】以下、これらの層の形成方法について簡単に説明する。まず、正極層2が形成された基板を、水、アセトン、及びイソプロピルアルコールで洗浄する。圧力を 1×10^{-6} Torr（ 1.3×10^{-4} Pa）、基板温度を室温とした条件下で、真空蒸着により、各層を形成する。なお、正極層2の一部が露出するように、マスクを用いて蒸着を行う。

【0020】直流電源7により、負極層6と正極層2との間に10 Vの電圧を印加した。発光開始電圧が6 V、印加電圧が10 Vの時の発光輝度が680 cd/m²、発光色が青であった。

【0021】次に、上記実施例の種々の変形例について説明する。変形例によるEL素子の積層構造は、図4に示す構造と同様であり、発光層4を形成する材料が上記実施例の場合と異なる。

【0022】第1の変形例においては、発光層4が、主成分として1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレンを含み、副成分としてペリレンを含む。図6（A）にペリレンの分子構造式を示す。発光層4は、別々の蒸着源を用い、1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレンとペリレンとの蒸着速度比が100:1となる条件で蒸着すること

により形成される。

【0023】ペリレンの S_1 状態のエネルギーは、1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレンのそれよりも低い。また、ペリレンの蛍光量子効率、1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレンのそれよりも大きい。このような構成の場合、発光層4の励起エネルギーが主成分から副成分に移動し、副成分から蛍光発光が生ずる。このため、発光効率の向上が期待できる。また、発光色を調整することができる。

【0024】実際に、図4に示す構造のEL素子を作製し、発光特性を測定したところ、発光開始電圧が4Vであり、印加電圧が10Vの時の発光輝度が $1300\text{cd}/\text{m}^2$ であり、発光色が青であった。

【0025】第1の変形例では、発光層4の副成分としてペリレンを用いたが、 S_1 状態のエネルギーが、主成分である1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレンの S_1 状態のエネルギーよりも小さなその他の材料を用いてもよい。副成分の添加量は、0.01~10モル%程度が適当であろう。なお、発光効率の向上を図るために、副成分の蛍光量子収率が、主成分のそれよりも大きくなるように、副成分を選択することが好ましい。

【0026】例えば、副成分としてアクリドンを選択してもよい。図6(B)にアクリドンの分子構造式を示す。副成分としてアクリドンを用いる場合、発光層4は、別々の蒸着源を用い、1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレンとアクリドンとの蒸着速度比が100:1となる条件で蒸着することにより形成される。図4に示す構造のEL素子を作製し、発光特性を測定したところ、発光開始電圧が4Vであり、印加電圧が10Vの時の発光輝度が $1150\text{cd}/\text{m}^2$ であり、発光色が青であった。

【0027】第2の変形例においては、発光層4が、主成分としてTAZを含み、副成分として1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレンを含む。発光層4は、別々の蒸着源を用い、1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレンとTAZとの蒸着速度比が1:100となる条件で蒸着することにより形成される。

【0028】TAZの S_1 状態のエネルギーは、1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレンの S_1 状態のエネルギーよりも高い。このため、TAZの励起エネルギーが1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレンに移動し、1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレンが蛍光を発する。第2の変形例では、発光層4の1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレンの含有量が少ない。このため、1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレン分子同士距離が長くなり、分子の相互作用による悪影響が少なくなる。これにより、発光効率の向上が期待できる。図4に示す構造のEL素子を作製し、発光特性を測定したところ、発光開始電圧が4Vであり、印加電圧が10Vの時の発光輝度が $1260\text{cd}/\text{m}^2$ であり、発光色が青であった。

【0029】第2の変形例では、発光層4の主成分としてTAZを用いたが、主成分として、 S_1 状態のエネルギーが、1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレンの S_1 状態のエネルギーよりも大きなその他の材料を用いてもよい。なお、主成分としては、良質のアモルファス膜を形成することができ、適切な電荷輸送特性を有する材料が適している。

【0030】例えば、発光層4の主成分としてTPDを用いてもよい。この場合、発光層4は、別々の蒸着源を用い、1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレンとTPDとの蒸着速度比が1:100となる条件で蒸着することにより形成される。図4に示す構造のEL素子を作製し、発光特性を測定したところ、発光開始電圧が4Vであり、印加電圧が10Vの時の発光輝度が $1190\text{cd}/\text{m}^2$ であり、発光色が青であった。

【0031】なお、比較のために、発光層4の主成分をTAZとし、副成分をピレンとした場合、発光開始電圧が7V、印加電圧が10Vの時の発光輝度が $160\text{cd}/\text{m}^2$ 、発光色が緑であった。発光材料としてピレンを用いた場合よりも、1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレンを用いた場合の方が、高い発光輝度を得ることができる。

【0032】以上実施例に沿って本発明を説明したが、本発明はこれらに制限されるものではない。例えば、種々の変更、改良、組み合わせ等が可能なことは当業者に自明であろう。

【0033】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、発光材料として、1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレン等を使用することにより、発光効率の高いEL素子を作製することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレンの分子構造式を表す図である。

【図2】1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレンとピレンとの分子のエネルギー状態を表す図である。

【図3】1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレン誘導体の分子構造式を表す図である。

【図4】有機EL素子の断面図である。

【図5】TPD及びTAZの分子構造式を表す図である。

【図6】ペリレン及びアクリドンの分子構造式を表す図である。

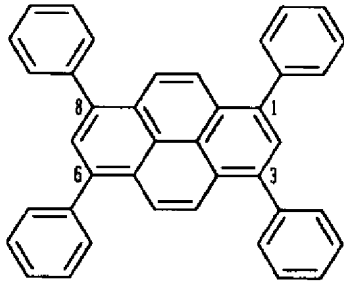
【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 正極層
- 3 正孔輸送層
- 4 発光層
- 5 電子輸送層
- 6 負極層

7 直流電源

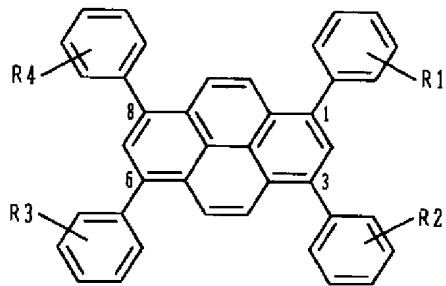
【図1】

1,3,6,8-テトラフェニルピレン



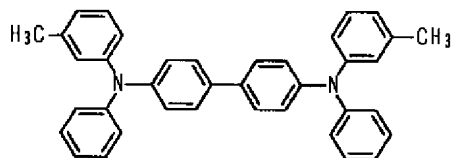
【図3】

1,3,6,8-テトラフェニルピレン誘導体

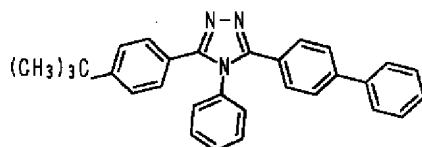


【図5】

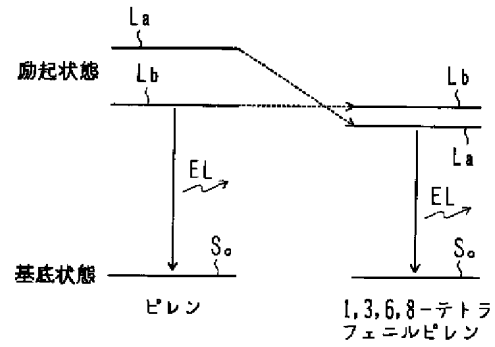
(A) TPD



(B) TAZ

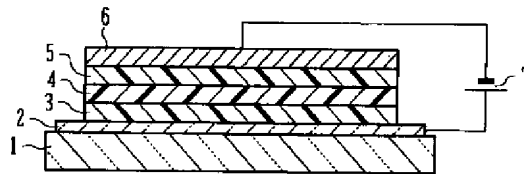


【図2】



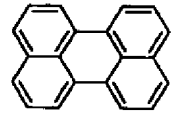
【図4】

有機EL素子

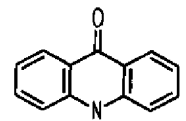


【図6】

(A) ペリレン



(B) アクリドン



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22	C
(72)発明者 佐藤 博之		(72)発明者 松浦 東	
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番		神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番	
1号 富士通株式会社内		1号 富士通株式会社内	
		Fターム(参考) 3K007 AB03 AB04 CA01 CB01 DA00	
		DB03 EB00 FA01	